

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-262124

(43)Date of publication of application : 20.09.1994

(51)Int.Cl. B05C 11/08
B05C 9/12
G03F 1/08
G03F 7/16
G11B 5/84
H01L 21/30

(21)Application number : 05-244598 (71)Applicant : HOYA CORP

(22)Date of filing : 30.09.1993 (72)Inventor : KOSHIISHI KUNIHIKO

(30)Priority

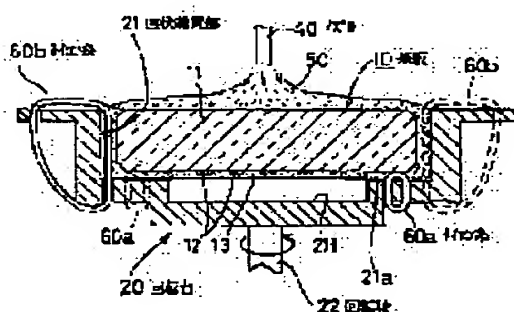
Priority number : 04261562 Priority date : 30.09.1992 Priority country : JP
04320203 30.11.1992 JP

(54) METHOD AND DEVICE FOR SUPPLYING TREATING LIQUID AND
METHOD FOR REMOVING UNNECESSARY FILM AND PRODUCTION OF
PHASE SHIFT MASK BLANK

(57)Abstract:

PURPOSE: To relatively easily and exactly supply a solvent, etc., to the required place on the main surface of a substrate.

CONSTITUTION: The substrate 10 is housed and placed in a recessed placing part 21 of a turn table 20 in such a manner that its rear surface faces upward. Nylon yarn 60a, 60 are interposed between the inner peripheral surface of this recessed placing part 21 and the part 11 of the substrate 10 where an unnecessary film is formed to form a solvent flow passage where the solvent capable of dissolving the unnecessary film flows. The solvent 50 is supplied to this solvent passage from a nozzle 40, by which the unnecessary film is dissolved. The turntable 20 is then rotated to splash the solvent 50 by centrifugal force, by which the unnecessary film is removed.



LEGAL STATUS

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-262124

(43)公開日 平成 6 年(1994) 9 月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 5 C	11/08	6804-4D		
	9/12	6804-4D		
G 0 3 F	1/08	A 7369-2H		
	7/16	5 0 1		
G 1 1 B	5/84	Z 7303-5D		

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-244598

(22)出願日 平成 5 年(1993) 9 月30日

(31)優先権主張番号 特願平4-261562

(32)優先日 平 4 (1992) 9 月30日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平4-320203

(32)優先日 平 4 (1992)11月30日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000113263

ホーヤ株式会社

東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号

(72)発明者 奥石 邦彦

東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

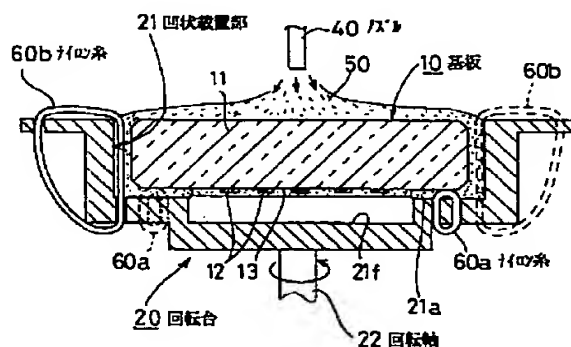
(74)代理人 弁理士 阿仁屋 節雄 (外 2 名)

(54)【発明の名称】 処理液供給方法及びその装置並びに不要膜除去方法並びに位相シフトマスクブランク製造方法

(57)【要約】

【目的】 比較的容易に基板主表面の必要とする場所に正確に溶媒等の処理液を供給することを可能にする。

【構成】 回転台 20 の凹状載置部 21 に、基板 10 をその裏面が上方を向くように収納載置する。凹状載置部 21 の内周面 (21 d, 21 a) と、基板 10 の不要膜が形成された部分 (11 d, 11 c) との間にナイロン糸 60 a, 60 b を介在させて不要膜を溶解できる溶媒を流通する溶媒流通路を形成し、この溶媒通路に溶媒 50 をノズル 40 より供給することにより、不要膜を溶解させる。次に、回転台 20 を回転させて溶媒 50 を遠心力により飛散させて不要膜を除去する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板主表面の所定の領域に処理液を供給する処理液供給方法であって、

前記基板主表面の処理液を供給すべき領域に対向して設けられて該基板主表面との間に間隙を形成する間隙形成部材を設け、

この間隙形成部材と前記基板主表面との間に形成される間隙の大きさを、この間隙に処理液を供給したとき処理液が主として表面張力の作用により間隙中をつたわって間隙中に拡がることを可能な大きさに設定し、

この間隙中に処理液を供給することによって前記基板主表面の所定の領域に処理液を供給することを特徴とした処理液供給方法。

【請求項2】 請求項1に記載の処理液供給方法において、

前記間隙形成部材は、基板主表面表面の主要部を覆うようにして該基板主表面に対向して配置されるカバー部材であって、該カバー部材を前記基板主表面に対向して配置したとき、該カバー部材の前記基板主表面に対向する面と基板主表面との間に形成される間隙の大きさが、前記基板主表面の処理液を供給すべき部位に位置する処理液供給領域においては前記処理液が主として表面張力の作用により間隙中をつたわって間隙中に拡がることを可能な大きさととなり、一方、前記基板主表面の処理液を供給すべき部位以外の部位に位置する非供給領域においては、前記処理液が表面張力の作用によっては間隙中をつたわることができず間隙中に拡がることのできない大きさとなるように前記基板主表面に対向する面を形成し、また、前記処理液供給領域の間隙内に外部から処理液を供給するための貫通孔を設け、この貫通孔を通じて前記処理液供給領域の間隙内へのみ外部から処理液を供給できるようにしたものであることを特徴とした処理液供給方法。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の処理液供給方法において、

前記間隙形成部材と前記基板主表面との間の間隙の大きさを設定する間隙設定部材として、前記間隙形成部材と前記基板主表面との間に介在される所定の太さの紐状体を用いるようにしたことを特徴とする処理液供給方法。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかに記載の処理液供給方法において、

前記基板及び間隙形成部材をともに回転させながら前記間隙形成部材と前記基板主表面との間の間隙内に処理液を供給することを特徴とした処理液供給方法。

【請求項5】 基板主表面の所定の領域に処理液を供給する処理液供給装置であって、

前記基板主表面の処理液を供給すべき領域に対向して設けられて該基板主表面との間に間隙を形成する間隙形成部材を設け、

この間隙形成部材と前記基板主表面との間に形成される

間隙の大きさを、この間隙に処理液を供給したとき処理液が主として表面張力の作用により間隙中をつたわって間隙中に拡がることを可能な大きさに設定したものであることを特徴とした処理液供給装置。

【請求項6】 基板主表面に形成された不要膜に該不要膜を溶解する溶媒を供給して該不要膜を除去する不要膜除去方法であって、

前記不要膜に溶媒を供給する方法として請求項1ないし4のいずれかに記載の処理液供給方法を用い、これらの方法における処理液として不要膜を溶解する溶媒を用いることを特徴とした不要膜除去方法。

【請求項7】 請求項6に記載の不要膜除去方法において、

前記基板及び間隙形成部材をともに第1の回転速度で回転させながら前記間隙形成部材と前記基板主表面との間の間隙内に前記溶媒を供給して前記不要膜を溶解させ、次に、前記基板及び間隙形成部材をともに前記第1の回転数より大きい第2の回転数で回転させて前記溶媒を遠心力により飛散させることにより、前記不要膜を除去するようにしたことを特徴とする不要膜除去方法。

【請求項8】 透光性基板に位相シフト層となる膜を形成する膜形成工程を有する位相シフトマスクブランク製造方法において、前記膜形成工程において不要部分に形成された不要膜を請求項6に記載の方法で除去する不要膜除去工程を有することを特徴とした位相シフトマスクブランク製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えば、フォトマスクブランク、半導体基板、磁気ディスク基板及びカラーフィルター等の基板表面の一部に形成された不要膜を除去する際に溶媒等の処理液を所定の部位に供給する処理液供給方法及びその装置並びに不要膜除去方法並びに位相シフトマスクブランク製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体装置、フォトマスク、磁気ディスク基板、カラーフィルター等を製造する分野においては、基板の一主表面に形成された塗布膜その他の膜のうちの不要な一部分を除去することがしばしば要求される。

【0003】例えば、基板上にレジストあるいはSOG（スピン・オン・グラス）膜等を塗布する際に、略水平に保持した基板上に塗布液を滴下しつつ基板を回転することによりその遠心力を利用して基板上に均一な塗布膜を形成するスピコート法を用いた場合、塗布膜が基板の全面に均一に形成させるような低速で回転させると、基板表面の周縁部に働く遠心力が小さくなり、塗布液が基板表面の周縁部に溜まり、その部分の膜厚が厚くなってしまふ。このように、基板表面の周縁部が盛り上がる

と、例えば塗布液がSOGの場合は、その部分にクラックが入りやすくなる。また、SOGが基板表面の周縁部に形成されている位相シフトマスクを露光装置に取り付けるときに、基板周縁部を支持する構造となっている場合があるが、この場合に基板周辺部が盛り上がっていると良好に保持されないことになる。さらに、塗布液がレジストの場合は例えばフォトマスクを重ねて密着露光を行う際に、フォトマスクとレジスト塗布膜とが良好に密着されないという問題が生ずる。したがって、このような場合には基板表面周縁部の塗布膜を除去する必要がある。

【0004】このような問題点を解決するための技術として、例えば、特公昭58-19350号公報に開示されている方法がある。

【0005】この公報に開示されている方法のうちで第1の方法は、基板の裏面、側面、または表面周縁部のような不要な場所に付着した塗布膜を次の方法で除去するものである。すなわち、図17に示されるように、基板表面の周縁部で塗布膜130が盛り上がり、基板の側面及び裏面にも塗布膜が付着した塗布膜付き基板100を、その表面を上向きにターンテーブル200に載置して回転する。同時に、下方に配設されたノズル400から基板の外周方向に塗布膜を溶かす溶媒500を噴射させ、この溶媒が表面張力等によって塗布膜をつたわって基板100の表面周縁部まで上昇するようにする。これにより、塗布膜を溶かすとともに、塗布膜を溶出した溶媒を遠心力によって外方に飛散させることにより不要塗布膜を除去するようにしたものである。

【0006】また、上記公報に開示されている第2の方法は、図18に示されるように、正方形の基板であって、表面に形成された塗布膜130が基板周縁部において盛り上がった基板100を、その表面を上向きにしてターンテーブル200に載置し、その基板100の表面の上方に中空のピラミッド形状をなしたカバー700をそのピラミッドの頂点がターンテーブル200の回転中心軸上に位置するように配置し、このピラミッド型カバー700と上記基板200とを一体にして回転させながら、ピラミッドの頂点の上からノズル400を通じて溶媒500を供給してカバー700の斜面をつたわらせて基板100の周縁部に供給し、これにより基板周縁部の盛り上がった塗布膜を除去するようにしたものである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の従来の方法にのうち、第1の方法においては、ノズル400から噴射された溶媒が表面張力等によって塗布膜をつたわって基板100の表面周縁部まで上昇して不要塗布膜を溶かすようにし、かつ、この塗布膜が溶出した溶媒を遠心力によって外方に飛散させるようにしなければならないが、このような条件を満たすためには、ターンテーブル200の回転数や溶媒の供給速度を極めて微妙

に調節する必要がある、その制御が非常に困難であるという問題点を有していた。これがために、例えば、隣り合うパターン露光光に位相ズレを与えて分解能を向上させるようにした位相シフトマスクの素材たる位相シフトマスクブランクの製造において、位相シフト層となるSOG塗布膜形成工程において生じた不要塗布膜を除去することも困難であるという問題があった。

【0008】また、上述の従来の方法にのうち、第2の方法においては、ピラミッド状のカバー700の斜面をつたわって基板100の周縁部に導かれた溶媒は、回転に伴う各種の力、例えば、遠心力や風力等をうけるが、それらの力は溶媒の供給量や回転数もしくは周囲の空気の場合等に依存するので必ずしも一定に保持できない。その結果、基板周縁部の除去部の幅がばらついてしまうという問題があった。また、特にターンテーブル等を高速で回転させる場合には、風力その他の力により溶媒は回転方向と反対方向にも流動する等の理由により、正方形の角部の除去すべきでない部分にまで溶媒が入り込みこの部分も除去してしまう場合がある。しかも、従来の方法では、ピラミッド状のカバー700と基板100とは、互いに所定の間隔をおくとともに正確な位置関係を維持した状態で一体に回転させなければならないが、溶媒の流通を阻害しないで一体に回転させる適切な機構を得ることが必ずしも容易でないという問題もあった。

【0009】本発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、比較的容易に必要な場所に正確・確実に処理液を供給することを可能にした処理液供給方法及びその装置並びに不要膜除去方法及び上記方法を用いた位相シフトマスクブランク製造方法を提供することを目的としたものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上述の課題を解決するために、本発明にかかる処理液供給方法は、(構成1) 基板主表面の所定の領域に処理液を供給する処理液供給方法であって、前記基板主表面の処理液を供給すべき領域に対向して設けられて該基板主表面との間に間隙を形成する間隙形成部材を設け、この間隙形成部材と前記基板主表面との間に形成される間隙の大きさを、この間隙に処理液を供給したとき処理液が主として表面張力の作用により間隙中をつたわって間隙中に拡がるのが可能な大きさに設定し、この間隙中に処理液を供給することによって前記基板主表面の所定の領域に処理液を供給することを特徴とした構成とし、この構成1の態様として、(構成2) 構成1の処理液供給方法において、前記間隙形成部材は、基板主表面表面の主要部を覆うようにして該基板主表面に対向して配置されるカバー部材であって、該カバー部材を前記基板主表面に対向して配置したとき、該カバー部材の前記基板主表面に対向する面と基板主表面との間に形成される間隙の大きさが、前記基板主表面の処理液を供給すべき部位に位置する処理液

供給領域においては前記処理液が主として表面張力の作用により間隙中をつたわって間隙中に拡がること可能な大きさとなり、一方、前記基板主表面の処理液を供給すべき部位以外の部位に位置する非供給領域においては、前記処理液が表面張力の作用によっては間隙中をつたわることができず間隙中に拡がることのできない大きさとなるように前記基板主表面に対向する面を形成し、また、前記処理液供給領域の間隙内に外部から処理液を供給するための貫通孔を設け、この貫通孔を通じて前記処理液供給領域の間隙内のみ外部から処理液を供給できるようにしたものであることを特徴とし、構成1又は2の態様として、（構成3）構成1又は2の処理液供給方法において、前記間隙形成部材と前記基板主表面との間の間隙の大きさを設定する間隙設定部材として、前記間隙形成部材と前記基板主表面との間に介在される所定の太さの紐状体を用いるようにしたことを特徴とする構成とし、構成1ないし3のいずれかの態様として、

（構成4）構成1ないし3のいずれかの処理液供給方法において、前記基板及び間隙形成部材をともに回転させながら前記間隙形成部材と前記基板主表面との間の間隙内に処理液を供給することを特徴とした構成としたものである。

【0011】また、本発明の処理液供給装置は、（構成5）基板主表面の所定の領域に処理液を供給する処理液供給装置であって、前記基板主表面の処理液を供給すべき領域に対向して設けられて該基板主表面との間に間隙を形成する間隙形成部材を設け、この間隙形成部材と前記基板主表面との間に形成される間隙の大きさを、この間隙に処理液を供給したとき処理液が主として表面張力の作用により間隙中をつたわって間隙中に拡がること可能な大きさに設定したものであることを特徴とした構成とした。

【0012】さらに、本発明にかかる不要膜除去方法は、（構成6）基板主表面に形成された不要膜に該不要膜を溶解する溶媒を供給して該不要膜を除去する不要膜除去方法であって、前記不要膜に溶媒を供給する方法として構成1ないし4のいずれかに記載の処理液供給方法を用い、これらの方法における処理液として不要膜を溶解する溶媒を用いることを特徴とした構成とし、この構成6の態様として、（構成7）構成6の不要膜除去方法において、前記基板及び間隙形成部材をともに第1の回転速度で回転させながら前記間隙形成部材と前記基板主表面との間の間隙内に前記溶媒を供給して前記不要膜を溶解させ、次に、前記基板及び間隙形成部材をともに前記第1の回転数より大きい第2の回転数で回転させて前記溶媒を遠心力により飛散させることにより、前記不要膜を除去するようにしたことを特徴とする構成とした。

【0013】そして、本発明にかかる位相シフトマスクブランク製造方法は、（構成8）透光性基板に位相シ

フト層となる膜を形成する膜形成工程を有する位相シフトマスクブランク製造方法において、前記膜形成工程において不要な部分に形成された不要膜を構成6に記載の方法で除去する不要膜除去工程を有することを特徴とした構成としたものである。

【0014】

【作用】上述の構成1によれば、間隙形成部材と前記基板主表面との間に形成される間隙の大きさを、この間隙に処理液を供給したとき処理液が間隙中をつたわって間隙中に拡がること可能な大きさに設定したことにより、間隙中に処理液を流通させるために特別な装置を用いる等の手段を設けることなく、極めて簡単に、しかも確実かつ正確に基板主表面の所定の部位に処理液を供給することが可能となる。

【0015】また、構成2によれば、間隙形成部材をカバー部材で構成したことにより、処理液を所定の供給すべき場所へのみ供給し、かつ、供給すべきでない場所には供給されないようにすることが容易に可能になり、構成3によれば、間隙の大きさを紐状体の太さを選定することによって比較的簡単に正確な大きさに設定することができ、さらに、構成4によれば、処理液の供給を回転による遠心力等を利用して促進させることが可能になる。

【0016】構成5によれば、構成1ないし4の方法を実施する装置を得ることができる。

【0017】構成6によれば、基板の不要膜が形成された場所に正確にかつ容易・確実に溶媒を供給してこれを溶解除去することが可能になり、構成7によれば、遠心力等を利用して溶媒の供給や除去の促進を図ることができる。

【0018】そして、構成8によれば、不要膜を正確にかつ容易・確実に除去することができる位相シフトマスクブランク製造方法を得ることができる。

【0019】

【実施例】

（第1実施例）図1は本発明の第1実施例にかかる不要膜除去装置の構成を示す部分断面図、図2は図1の部分拡大断面図、図3ないし図4は本発明の第1実施例にかかる不要膜除去方法の説明図である。以下、これらの図面を参照しながら第1実施例にかかる不要膜除去方法及びその装置並びに位相シフトマスクブランク製造方法を説明する。以下の説明では、まず、不要膜が形成された位相シフトマスクブランクを説明し、次に、処理液供給装置の実施例でもある不要膜除去装置の構成を説明し、最後に処理液供給方法の実施例でもある不要膜除去方法と併せて位相シフトマスクブランク製造方法を説明する。

【0020】不要膜が形成された位相シフトマスクブランク

図1ないし図4において、基板10は、石英ガラスから

なる透明基板(6インチ×6インチ×0.25インチ)11の表面11aの主要部にクロムからなる遮光膜パターン12が形成され、さらに、この遮光膜パターン12の上に位相シフトマスクの位相シフト層を構成するSOG膜である塗布膜13が形成されたもので(図3、図4参照)、いわゆるSOG膜付フォトマスクブランク(位相シフトマスクブランク)である。ここで、この塗布膜13は、本来、基板11の表面11aの主要部、すなわち、遮光膜パターン12が形成されている部分及びその近傍周辺にのみ形成されていればよい。しかしながら、塗布膜13の形成の際に、本来形成する必要のない基板11の表面11aの周縁部11c、基板側面部11d及び基板裏面部11eにまで形成されてしまう。すなわち、この塗布膜13は、SiO₂系被覆形成用塗布液(アライドシグナル社ACCUGLASS211S)を、例えば、回転数1000rpmで10秒間スピコートして、膜厚約4000オングストロームに形成したものである。このスピコートの際に、基板表面周縁部11cに塗布液の盛り上がりが生じて不要な盛り上がり塗布膜13cが形成されるとともに、塗布液が基板側面部11d及び基板裏面部11eにまで回り込んでそれぞれ不要塗布膜13d及び13eが形成される(図4参照)。第1実施例にかかる不要膜除去方法及びその装置は、上記不要膜13c、13d、13eを除去する方法及び装置である。

【0021】第1実施例の不要膜除去装置

第1実施例の不要膜除去装置は、図1に示されるように、回転台20に載置保持された基板10の裏面11bにノズル40から噴出する溶媒50を供給するものである。

【0022】回転台20は、基板10を収納して略水平に載置保持する凹状載置部21を有している。この凹状載置部21は、基板10をその裏面11bが上方に向くように収納載置したとき、凹状載置部21の内側面21d及び底面21fと、基板10の側面11d及び表面11aとの間に一定の間隔が生ずるように形成されており、本発明の間隙形成部材を構成するものである。

【0023】凹状載置部21は、略垂直な内側面21dから底面21fに至る部分に段差面21aが形成されている。すなわち、内側面21dによって形成される開口部の開口寸法は基板10の外形状より大きく形成され、一方、段差面21aより下方に形成される開口部の開口寸法は基板10の外形状より小さく形成されている。これにより、基板10は段差面21aによってその周縁部11cを支持され、基板10の表面11aと凹状載置部21の底面21fとの間に一定の間隔が生じ、表面11aが底面21fに直接接触して傷が付く等のことがないようにしている。

【0024】ここで、段差面21aと基板10の周縁部11cの間には、これらの間の間隙の大きさを設定する

間隙設定部材としてのナイロン糸60a(太さ約0.17mm)が介在される。このナイロン糸60aは、段差面21aの中心寄りの部位から外周寄りの部位に向けて介在され、段差面21aの全周に一定の間隔をおいて合計8本介在される。このナイロン糸60aは、段差面21aの中心寄りの部位に設けられた貫通孔を通じて外部から引き込まれ、外周寄りの部位に設けられた貫通孔を通じて再度外部に引き出されてループ状に形成されている。このナイロン糸60aによって段差面21aと基板10の周縁部11cの間に間隙が形成され、溶媒の流通路が形成される。

【0025】また、凹状載置部21の内側面21dと基板側面11dとの間には、これらの間の間隙の大きさを設定する間隙設定部材としてのナイロン糸60bが介在される。このナイロン糸60bは、内側面21dの上方から下方に向けて介在され、内側面21dの全周に一定の間隔をおいて合計16本介在される。このナイロン糸60bによって凹状載置部21の内側面21dと基板側面11dとの間に間隙が形成され、溶媒の流通路が形成される。この場合、ナイロン糸60bは1本おきに太い糸(太さ約0.44mm)と細い糸(太さ約0.21mm)とを用いる。細い糸は溶媒を伝わらせて溶媒の流通を促進させるものである。なお、このナイロン糸60bも上述のナイロン糸60aと同様に、凹状載置部21の下部寄りの部位に設けられた貫通孔を通じて回転台20の裏側から引き込まれて凹状載置部21の上方から表側に引き出された後、回転台の外周に設けられた貫通孔を通じて再度裏側に引きこまれてループ状に形成されている。

【0026】また、回転台20の下部には、基板10の中心を通り上方を向いた面に垂直な軸上に回転軸22が設けられている。この回転軸22は、図示しない回転駆動装置に結合され、所望の回転数で回転されるようになっている。したがって、回転台20は、この回転軸22を回転中心として所望の回転数で回転できるようになっている。

【0027】さらに、回転台20に収納載置された基板10の上方を向いた面(裏面11b)の中央部上方に、溶媒50を噴出するノズル40が設置されている。このノズル40は、図示しない溶媒供給装置から供給された溶媒50を所望の噴出速度で噴出するものである。

【0028】第1実施例の不要膜除去方法

次に、上述の第1実施例の不要膜除去装置を用いて第1実施例の不要膜除去方法を実施した例を説明する。なお、この実施例は、第1実施例の不要膜除去方法を位相シフトマスクブランク製造工程における不要膜除去工程に適用した例である。

【0029】まず、基板10を、該基板10の裏面11bが上方を向くようにして回転台20の凹状載置部21内に収納載置する。なお、この基板10は、周縁部11

10

20

30

40

50

cに基板外周端部から中心に向かって距離20.0mmに至る領域に不要膜13cが形成されたものである。この状態で、基板10は略水平に維持される。この場合、基板10は凹状載置部21内の段差面21aによってその周縁部11cを支持される。このとき、この不要膜13cと段差面21aとの間にナイロン糸60aが介在されるから、これらの間に約0.17mmの間隙が形成され、溶媒の流通路が形成される。また、凹状載置部21の内側面21dと基板側面11dとの間にはナイロン糸60bが介在されるから、これらの間には約0.44mmの間隙が形成され、溶媒の流通路が形成される。さらに、基板10の表面11aと凹状載置部21の底面21fとの間に一定の間隔が生じ、表面11aが底面21fに直接接触して傷が付く等のことがないようにしている。

【0030】次に、基板10の中央部上方に設置されたノズル40から基板の裏面をめがけてSOGの良溶媒であるアセトンからなる溶媒50を25ml供給する。同時に、回転台20を回転数50rpm（第1の回転数）で5秒間回転させる。これにより、溶媒50を基板裏面部11eに形成された不要膜11eに浸透させるとともに、凹状載置部21の内側面21dと基板側面11dとの間の間隙を通じて、基板側面部11d及び基板表面周縁部11cにそれぞれ形成された不要膜13d及び13cにも浸透させて、これら不要膜を溶解する。この場合、塗布膜を溶出した溶媒は、凹状載置部21の内側面21dと基板側面11dとの間を徐々に流れ落ち、さらに段差面21aと基板表面周縁部11cとの間を通り、段差面21aの端部にさしかかったところで表面張力が働いて止まり、基板表面周縁部11cの不要膜13cは溶解するが、それより内部の塗布膜は溶解しない（図2参照）。

【0031】この溶解反応が終了したら、次に、回転台20の回転数を1500rpm（第2の回転数）に上げて1秒間回転させる。これにより、塗布膜を溶解した溶媒が外方に飛散され、不要膜が除去される。なお、この溶媒の飛散は、塗布膜が溶出した溶媒50aが揮発して粘性が高くなる前に行う必要がある。

【0032】次いで、不要膜の除去を完全に行うために、回転数70rpmで10秒間回転させて溶解を行わせ、次に回転数1500rpmで1秒間溶媒を飛散させ、さらに回転数100rpmで10秒間溶解し、回転数1500rpmで10秒間飛散及び乾燥を行う。

【0033】その後、回転台20の回転を止めて基板10を取り出し、ベーク処理等を施してSOG膜からなる位相シフト層が基板の中央部に略正方形に形成されたSOG膜付フォトマスクブランクを得る。

【0034】ここで、上記第1実施例ではSOGと相溶する溶液にアセトンを用いたが、これは、メタノール、イソプロピルアルコール等、SOGが可溶な液体であ

ばよい。

【0035】また、上記実施例では間隙設定部材として、ナイロン糸を用いたが、間隙設定部材としてはこれに限られるものではなく、例えば、段差面21aと内側面21dとの間に溶媒に不溶な粘着テープその他の介在物を介在させたり、あるいは、段差面21aと内側面21dとに突起物を形成するようにしてもよい。

【0036】さらに、上記実施例では回転台20の内側面21dと基板側面11dとの間の間隙が0.44mmであったが、これに限らず溶媒50が基板側面11dに接触しながら基板の表面周縁部11cに達することができ、かつ、段差面21aの端部で表面張力が働き得る間隙であればよい。この場合、これらの条件を満たす範囲であれば、間隙が小さいほど除去部の境界を正確に制御することができる。さらに、段差面21aと基板表面周縁部11cとの間隙は必ずしもこれらが平行に対向するような間隙である必要はなく、例えば、これらの外周寄りにおける間隙を内周寄りにおける間隙寄り大きく形成してもよく、これによれば溶媒をよりスムーズに導入することが可能になる。

【0037】また、塗布膜溶解のための回転台の回転及び塗布膜を溶解した溶媒の飛散のための回転とをそれぞれ3回ずつ交互に行う例をかかげたが、これは少なくとも1回ずつ行えばよい。また、それぞれの回転数、回転時間はその目的、塗布膜の種類、膜厚等により適宜選定することは勿論である。

【0038】また、上記実施例では塗布液が除去される基板表面周縁部11cは、基板の端部から約20.0mmであったが、これ以外の寸法の場合には段差面21aの寸法をそれに合わせるようにすればよい。

【0039】以上詳述した第1実施例の方法により得られたSOG膜付きフォトマスクブランクは、基板の側面及び裏面にSOGが付着していないので、ゴミの発生を防止することができる。また、本実施例の方法より不要膜を除去したSOG膜付きフォトマスクブランクの表面周縁部のSOGは端部から約20.0mm除去され、SOGの塗布時に高さ1.6μmあった周縁部の盛り上がりは除去され、基板の端部から約21mm内側のSOG膜の端部の盛り上がりは高さ0.3μm程度の盛り上がりであり、即ちクラックを生じない程度の盛り上がりであった。さらに、この位相シフトマスクブランクを用いて製造した位相シフトマスクは、露光装置に極めて良好に保持できるものであった。

【0040】なお、上述の第1実施例では、溶媒の供給を基板10の上方を向いた面の上方に配置されたノズル40から噴出させる例をかかげた、これは、例えば、図5に示したように、上方に配置されたノズル40から噴

10

20

30

40

50

出させると同時に、段差面21aに貫通孔23を設け、この貫通孔23を通じて、凹状載置部21の下方に設置されたノズル41から噴出させた溶媒をも導入させるようにしてもよい。

【0041】さらに、不要膜を溶解した溶媒を除去する際には、図6に示したように、貫通孔23から排出させるようにしてもよい。この場合、貫通孔23に溶媒を伝わせる糸や針体を取り付けると排出をよりスムーズに行うことができる。

【0042】また、上記第1実施例では、遮光性膜パターン上にSOG膜を形成する場合に適用した例について説明したが、これは、透光性基板上にSOG膜を形成し、SOG膜上に遮光性膜パターンを形成するようにした場合にも適用できる。その場合、遮光膜の外に透明導電膜、エッチングストッパー膜等の膜が設けられたものであってもよい。

【0043】さらに、例えば、磁気ディスク媒体の保護膜の塗布、カラーフィルターの保護膜の塗布の際に形成される不要膜の除去、あるいは、ディスプレイ用基板上の配線の電極部に形成される絶縁膜を除去する場合にも適用できる。

【0044】また、例えば、フォトリソ、半導体基板等を製造する際に、スピコート法等により塗布するレジスト膜の不要な部分を除去する場合にも適用できる。塗布膜がレジストの場合は、溶媒としてレジストが可溶なケトン、エステル、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル等の液体を用いることができる。この場合、塗布膜がSOGの場合は、ベークした後は塗布膜は溶けにくいので、上述の第1実施例のように、ベークする前に基板の裏面、側面及び表面周縁部の塗布膜を溶解して除去することが好ましいが、塗布膜がレジストの場合は、レジストの種類によっては、ベーク後においても溶解可能な場合もある。

【0045】この実施例は、特に、基板の裏面の側端部まで形成された不要膜を確実に除去する場合に好適である。

【0046】(第2実施例) 図7は本発明の第2実施例にかかる不要膜除去装置の部分断面図、図8及び図9は図7の部分拡大断面図、図10はカバー部材の正面図である。以下、これらの図面を参照しながら第2実施例にかかる処理液供給方法及びその装置並びに不要膜除去方法及び位相シフトマスクブランク製造方法を説明する。なお、この実施例における不要膜が形成された位相シフトマスクブランクは上述の第1実施例の位相シフトマスクブランクと同一の構成を有するので、その説明は省略し、以下の説明では、第2実施例の不要膜除去装置の構成を説明し、次いで第2実施例の不要膜除去方法及び第2実施例の位相シフトマスクブランク製造方法を説明する。

【0047】第2実施例の不要膜除去装置

この第2実施例の不要膜除去装置は、図7に示されるように、回転する回転台20に遮光膜パターン12が形成された表面側を上方向に向けて載置保持された基板10の上方に、該基板10を覆うようにして間隙形成部材たるカバー部材30を配置し、このカバー部材30の上方からノズル40によってカバー部材30に向かって噴出された溶媒50を、該カバー部材30に設けられた貫通孔である溶媒供給孔33を通じてカバー部材30の内側(図中下側)の周縁部に形成された溶媒供給面32に導き、該溶媒供給面32と基板10の上面との間に形成される間隙に溶媒を供給するようにしたものである。

【0048】回転台20は、基板10を収納して略水平に載置保持する凹状載置部21を有している。この凹状載置部21は、その内側面が段差状になっており、その段差の略水平の部分である段差面21aに基板が載置されるような構造になっている。また、段差面21aには基板10を載置したときに基板10と段差面21aとの間に所定の間隔が生ずるように、段差面21aと外部とを貫通する2つの孔を通してループ状に形成されたナイロン糸60aの一部が基板10と段差面21aとの間にスペーサとして介在されるようになっている。なお、このナイロン糸60aは段差面21aの適宜の位置に数箇所設けられる。

【0049】また、回転台20の下部には、基板10の中心を通り基板10の表面に垂直な軸上に回転軸22が設けられている。この回転軸22は、図示しない回転駆動装置に結合され、所望の回転数で回転されるようになっている。したがって、回転台20は、この回転軸22を回転中心として所望の回転数で回転できるようになっている。

【0050】さらに、回転台20の凹状載置部21に載置された基板10の上方に配置されるカバー部材30は、縦・横の寸法が基板10と略同一の正形状をなした板状体であり、その一方の主表面、すなわち、図中上側の面は一樣に平坦であるが、他方の面、すなわち、図中下側の面は、中央部を含む主たる領域が正形状に上側に凹状に形成された非供給面31とその周縁部である溶媒供給面32とを有している。非供給面31と溶媒供給面32との段差は約1.5mmであり、溶媒供給面32はカバー部材30の外周端辺から約20mm以内の領域内に形成されている。また、該溶媒供給面32と非供給面31との境界部の近傍における溶媒供給面32の領域には、該溶媒供給面32と外部とを貫通する溶媒供給孔33が形成されている。この溶媒供給孔33は非供給面31と溶媒供給面32との境界部に沿って所定の間隔をおいて多数形成されている(図10参照)。さらに、この溶媒供給面32には、カバー部材30を基板10の上方に載置したときに基板10と該溶媒供給面32との間に所定の間隔が生ずるように、溶媒供給面32と外部とを貫通する2つの孔を通してループ状に形成されたナ

イロン糸60cの一部が露出されてスペーサとして基板10と溶媒供給面32との間に介在されるようになってい。なお、このナイロン糸60cは、その太さが0.15mmであり、溶媒供給面32の適宜の4箇所に設けられる。したがって、カバー部材30を基板10の上方に載置したとき、溶媒供給面32と基板10の表面との間隙の大きさ(面と面との距離)が約0.15mmとなり、一方、非供給面31と基板10の表面との間隙が約1.65mmとなる。ここで、大きさが0.15mm程度の間隙に溶媒を供給すると溶媒は主として表面張力に基づく毛細管現象により間隙中をつたわって間隙中に広がるが、大きさが1.65mm程度の間隙では溶媒が間隙中をつたわることができず、間隙中に広がることはできない。なお、カバー部材30の外周部の4つの端部の中心部が外方に延長されて位置決め部34が形成され、また、これに対応して回転台20の外周部にも位置決め部が設けられており、これらの位置決め部に形成された位置決め孔に位置決めピン35を係合することにより両者の位置決めがなされて一体に回転できるようになっている。

【0051】また、カバー部材30の中央部上方に設置されたノズル40は、図示しない溶媒供給装置から供給された溶媒50を所望の噴出速度で噴出するものである。

【0052】第2実施例の不要膜除去方法

次に、上述の第2実施例の不要膜除去装置を用いて第2実施例の不要膜除去方法を実施した例を説明する。なお、この実施例は、第2実施例の不要膜除去方法を位相シフトマスクブランク製造工程における不要膜除去工程に適用した例である。

【0053】まず、基板10を、該基板10の表面11aが上方を向くようにして回転台20の凹状載置部21内に収納載置する。この状態で、基板10は略水平に維持される。このとき、基板10の裏面11bの周縁部は凹状載置部21の段差面21aに載置され、段差面21a上に露出したナイロン糸60aにより段差面21aと基板10の裏面11bとの間に所定の間隔が生ずる。なお、段差面21aから上方に向かってのびる側面21dと基板10の側面との間にも所定の間隔が形成されるようになっている。

【0054】次に、基板10の上方にカバー部材30を位置決めしながら設置する。このとき、ナイロン糸60cが溶媒供給面32と基板10表面との間に介在されるから、これらの間に大きさが約0.15mmの間隙が形成される。なお、非供給面31と基板10の表面との間隙は約1.65mmである。

【0055】次に、ノズル40からSOGの良溶媒であるアセトンからなる溶媒50を約25ml供給し、同時に回転台20によって基板10とカバー部材30とを一体にして回転速度200rpmで約15秒間回転させ

る。これにより、溶媒50は、カバー部材30の溶媒供給孔33を通り、溶媒供給面32と基板10の表面との間に形成された間隙に供給され、次いで、毛細管現象と回転による遠心力によってこの間隙全体にすみやかに拡がり(図8参照)、基板10の表面に形成された塗布膜13を溶解する(図9参照)。同時に、溶媒50は、回転台20の凹状載置部の内側側面21dと基板10の側面との間に形成された間隙を通り、段差面21aと基板10の裏面11bとの間に形成された間隙にも拡がり、SOGのスピコートの際に基板10の側面11c及び裏面周縁部にも不要膜が形成されている場合にはこれらも溶解する。なお、カバー部材30の非供給面31と基板10の表面との間の間隙の大きさは約1.65mmと極めて大きいので、この間隙に溶媒が拡がることはない。

【0056】この溶解反応が終了したら、さらに、回転台20により基板10とカバー部材30とを一体にして回転速度200rpmで約20秒間回転させる。これにより、塗布膜を溶解した溶媒が外方に飛散され、不要膜が除去される。なお、この溶媒の飛散は、塗布膜が溶出した溶媒が揮発して粘性が高くなる前に行う必要がある。

【0057】次いで、不要膜の除去を完全にしかつ乾燥する目的で、回転速度400rpmで10秒間回転させる。その後、回転台20の回転をとめて基板10を取り出し、ベーク処理等を施してSOGの塗布膜13からなる位相シフト層が基板の中央部に略正方形に形成されたSOG膜付フォトマスクブランクである位相シフトマスクブランク(図11参照)を得る。

【0058】上述の第2実施例の方法により不要膜を除去した位相シフトマスクブランクは、表面周縁部のSOGの塗布膜13が端部から約20mm以内の領域の部分が除去され、SOGの塗布時に高さ1.6μmあった周縁部の盛り上がりは除去され、基板10の端部から20.5mm内側のSOG膜の端部の盛り上がりは高さ約0.3μm程度であり、クラックの生じない程度であった。

【0059】また、この方法では、基板10の表面とカバー部材30の溶媒供給面32との間に主として毛細管現象により拡がった溶媒は、この間隙全体には確実に広がるが、回転による風力の影響を受けることもないので、非供給面31と基板10との間に形成される非除去領域に至るおそれはなく、したがって、除去すべき領域のみを正確に除去し、除去すべきでない領域を除去することはない。

【0060】ここで、上記第2実施例でもSOGと相溶する溶液にアセトンを用いたが、これは、メタノール、イソプロピルアルコール等、SOGが可溶な液体であればよい。

【0061】また、溶媒供給孔33の設ける位置は、上

10

20

30

40

50

記第2実施例に限られるものでなく、溶媒供給面32のある領域内であれば、必ずしもその場所を問わない。ただし、溶媒の移動方向が一方方向となる故に溶媒のスムーズな移動が可能となる意味で上記第2実施例は好ましい。なお、溶媒供給孔33を、溶媒供給面32の外周部よりの部位にさらに一列設けると、塗布膜を溶解した溶媒が外周部において乾燥して塗布膜を残存させるおそれをより完全に防止できる。

【0062】さらに、カバー部材30の溶媒供給面32と基板10の表面との間隙は上記実施例に掲げたものに
10 限られるものではなく、要するに、毛細管現象が起こるような微小な間隙であればよく、また、その間隙は一様である必要はなく、基板の外方に向かうにしたがって次第に大きくなるようにしてもよい。そのようにすれば溶媒の移動をよりスムーズに行なわせることも可能となる。

【0063】なお、上記実施例では、基板10とカバー部材30とを一体にして回転させる例を掲げたがこれは必ずしも回転させる必要はない。ただし、回転させた
20 ほうが溶媒を比較的早くかつ均一に間隙中に拡げさせることができるので好ましい。

【0064】また、基板10とカバー部材30との間の間隙を保つ手段として上記実施例ではナイロン糸を用いたが、これは他の介在部材を用いてもよいし、また、溶媒供給面32の一部を突出させてもよいことは第1実施例と同様である。

【0065】さらに、カバー部材30として上記実施例では板状のものをを用いたが、これはピラミッド状やドーム状等の他の形状のものでもよい。

【0066】また、上記実施例では、正形状の基板に形成された塗布膜の周縁部を除去して正方形の塗布膜を残存させる例を掲げたが、基板の形状及び残存させる塗布膜の形状は、正方形に限られるのではなく、円形、三角形、多角形その他任意の形状でもよい。その場合には、カバー部材の溶媒供給面と非供給面との形状をそのように形成すればよい。

【0067】例えば、図12に示されるように、カバー部材30aとして、溶媒供給面32aを、周縁部の領域及び中央部で交差する十字状の領域に形成し、非供給面
40 31aをその残りの領域とすることにより、図13に示されるような、基板の周縁部の領域及び中央部で交差する十字状の領域の塗布膜を除去することもできる。

【0068】さらに、不要膜を溶解した溶媒を除去する際には、図14に示したように、凹状載置部21の断面面21aに設けた貫通孔24から排出させるようにしてもよい。この場合、貫通孔24に溶媒を伝わせる糸や針体を取り付けると排出をよりスムーズに行うことができる。

【0069】なお、この実施例は、溶媒を不要膜に供給して溶解しつつ不要膜の溶解した溶媒を飛散させて除去

しているため、上述の第1実施例に比較して生産性を高くすることができる。すなわち、第1実施例では、溶解段階では溶媒が間隙に浸透するような比較的遅い第1の回転速度で回転させ、次に、不要膜を溶かした溶媒を除去する段階では表面張力が作用する溶媒を遠心力で飛散できる程度の早い第2の回転速度で回転させる必要があるため、溶解工程と除去工程との2工程が必要である。これに対して、第2実施例では、これが1工程で済む。

【0070】また、第2実施例では、遮光膜パターンが形成された面を上方に向けて回転台に載置して処理するので、回転台として回転塗布装置（スピンコーター）を用いれば、このスピンコーターで所定の膜を塗布した後、そのままの状態（基板の表裏を反転させる等の操作をすることなく）で不要な箇所に形成された不要膜を除去する工程に移行することができ、生産性の高い処理を行うことが可能である。

【0071】なお、以上の各実施例では、不要膜が、スピンコート法等によって形成された塗布膜である場合の例を掲げたが、不要膜は塗布膜に限られるものではなく、他の成膜方法、例えば、スパッタ法、CVD法、イオンプレーティング法あるいは蒸着法等によって形成された膜であってもよい。これらの成膜法で形成した膜は、スピンコート法の場合と異なり、基板周縁部に盛り上がり部を生ずるようなことはないが、基板周縁部に形成された不要膜は膜剥離の原因となるので除去しておくことが望ましい。その様な場合に本発明が適用できる。この場合、例えば、位相シフト層としてのSiO₂膜をスパッタ法で成膜した場合には、これを溶解除去する処理液としてHF溶液を用いればよい。

【0072】また、上述の各実施例は、処理液供給方法の例として、処理液として不要膜を溶解する溶媒を所定の部位に供給して不要膜を除去する不要膜除去方法を掲げたが、本発明の処理液供給方法は、不要膜の除去に適用する場合に限られるのではなく、逆に、塗布膜形成の際にも適用することができる。

【0073】すなわち、例えば、上述の第2実施例における溶媒の代わりにレジスト形成用の塗布液を用いれば、基板の所望の塗布領域にのみ塗布液を供給して、あらかじめ、不要な部分には塗布膜を形成させないようにすることが可能となり、これによれば、レジスト膜形成工程において、塗布後にフォトリソグラフィ法等によって不要な膜を除去するという複雑な工程を省略して工程を著しく単純化することも可能となる。

【0074】このような例として、例えば、レティクル欠陥検査用基板の表面の周縁にCr膜を形成する際のマスクとしてのレジスト膜を形成する例があげられる。このレティクル欠陥検査用基板は、図15にその断面を示したように、透明基板1の表面の主要部に検査対象たるレジストパターン2が形成され、基板1の表面周縁部には膜厚が800オングストローム程度のCr膜3が形成

され、さらに、裏面に検査光の波長以外の波長の光をカットするフィルター膜4が形成されたものである。このレティクル欠陥検査用基板は、本来の検査すべきマスターマスクを直接検査する代わりに、マスターマスクのパターンを上記レジストパターンに転写してそのレジストパターンを検査することにより行う際に用いるものである。したがって、このレティクル欠陥検査用基板の作製の際には、レティクル欠陥検査用基板をステッパに保持してその転写のための光学系のピント合わせを行う必要がある。上記基板1の周縁部に形成されたCr膜3は、この光学系のピント合わせを行うピント調節光を反射させる手段として用いられる。このCr膜3がない場合は、ピント調節光は基板1の表面から反射される外に裏面からも反射されるので、正確なピント調節ができなくなる。これを防止するために、ピント調節程度ではその厚さが無視できる反射膜としてCr膜3が用いられる。

【0075】このCr膜3の形成は、図16に示されるように、基板1の表面全面にCr膜3aを形成し、次いで、このCr膜3aの基板1の周縁部にレジスト膜4を形成し、しかる後に、このレジスト膜4をマスクにしてエッチングを施し、基板1の表面主要部のCr膜を除去することにより形成する。このマスクとしてのレジスト膜4は、フォトリソグラフィ技術を用いるほどの精度は必要がなく、大略基板周縁部の領域に形成されていればよいので、本発明にかかる処理液供給方法を適用することができ、これにより、フォトリソグラフィという複雑な処理を行うことなく極めて簡単にCr膜3を形成することができる。

【0076】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明にかかる処理液供給方法及びその装置並びに不要膜除去方法は、基板主表面の処理液を供給すべき領域に対向して設けられて該基板主表面との間に間隙を形成する間隙形成部材を設け、この間隙形成部材と前記基板主表面との間に形成される間隙の大きさを、この間隙に処理液を供給したとき処理液が主として表面張力の作用により間隙中をつたわって間隙中に拡がること可能な大きさに設定し、この間隙中に処理液を供給することによって前記基板主表面の所定の領域に処理液を供給することにより、基板の所定の部位に処理液を供給するものであり、これによ

＊って、比較的容易に処理液を所定の部位に確実に供給することを可能にし、不要膜の除去等を容易・確実に行うことを可能にしたものである。また、本発明にかかる位相シフトマスクブランクの製造方法は、本発明にかかる不要膜除去方法を適用したものであり、不要膜を容易確実に除去できる位相シフトマスクブランク製造方法を得ているものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例にかかる不要膜除去装置の部分断面図である。

【図2】図1の部分拡大断面図である。

【図3】本発明の第1実施例にかかる不要膜除去方法の説明図である。

【図4】図3の部分拡大断面図である。

【図5】第1実施例の変形例の説明図である。

【図6】第1実施例の変形例の説明図である。

【図7】本発明の第2実施例にかかる不要膜除去装置の部分断面図である。

【図8】図7の部分拡大断面図である。

【図9】図7の部分拡大断面図である。

【図10】カバー部材の正面図である。

【図11】不要膜を除去した位相シフトマスクブランクの正面図である。

【図12】カバー部材の変形例正面図である。

【図13】不要膜を除去した位相シフトマスクブランクの正面図である。

【図14】第2実施例の変形例の説明図である。

【図15】レティクル欠陥検査用基板の断面図である。

【図16】レティクル欠陥検査用基板の製造説明図である。

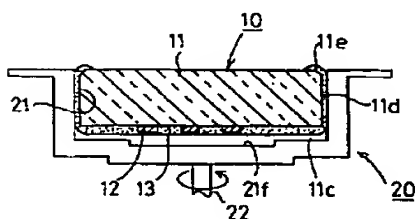
【図17】従来の不要膜除去方法の説明図である。

【図18】従来の不要膜除去方法の説明図である。

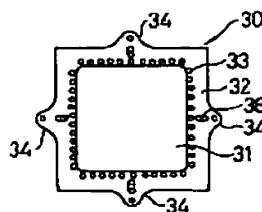
【符号の説明】

10…基板、11a…基板表面、11b…基板裏面、11c…基板表面周縁部、11d…基板側面部、13…塗布膜、20…回転台、21…凹状載置部、21d…凹状載置部内側面、21f…回転台の底面、30…カバー部材、31…非供給面、32…溶媒供給面、33…溶媒供給孔、40、41…ノズル、50…溶媒。

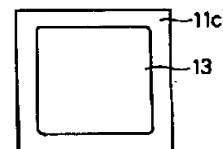
【図3】



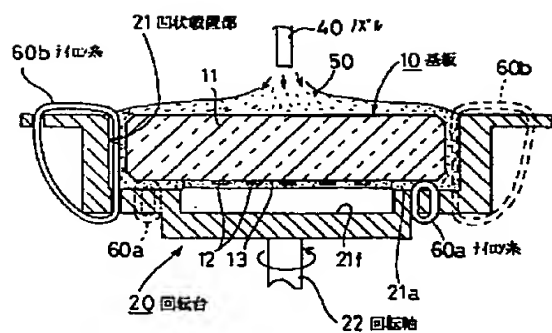
【図10】



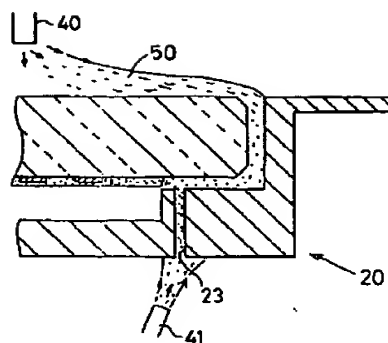
【図11】



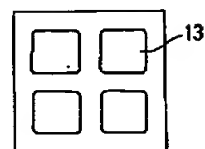
【図1】



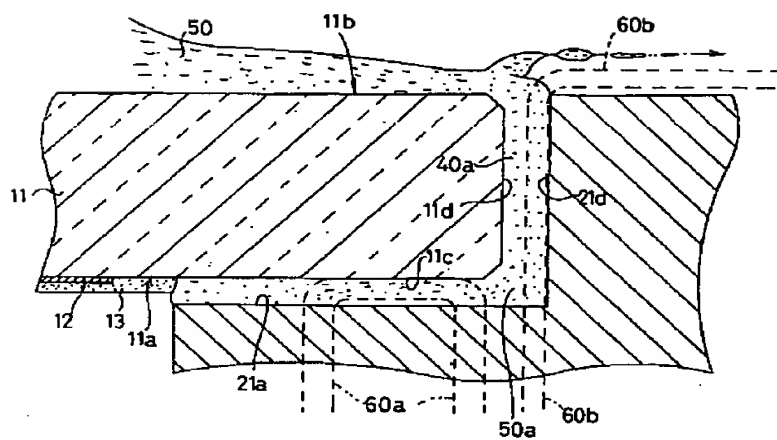
【図5】



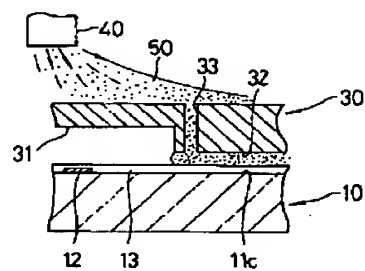
【図13】



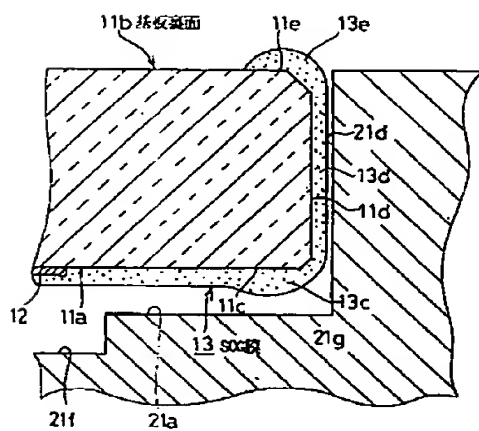
【図2】



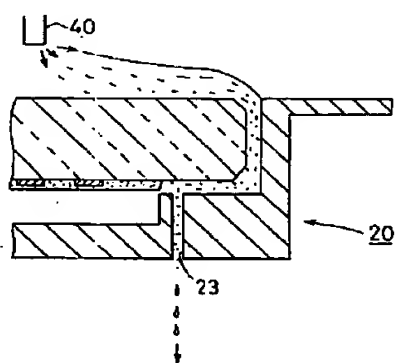
【図8】



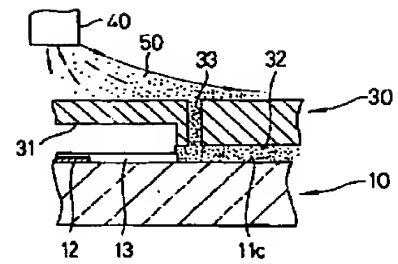
【図4】



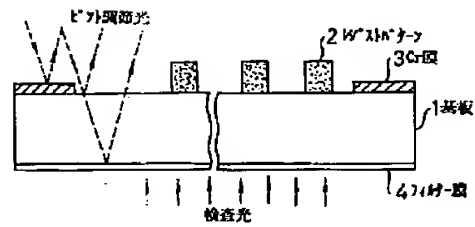
【図6】



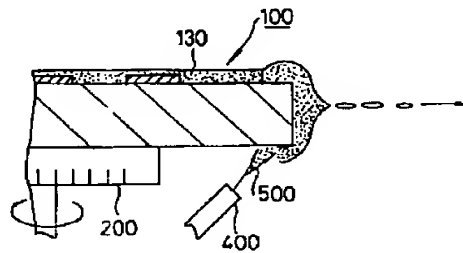
【圖9】



【図15】



【圖 17】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.³

H01L 21/30

識別記号

片内整理番号

7352-4M

F I

技術表示箇所